



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: 0 252 237
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87106521.5

(51) Int. Cl.4: A01N 57/20 ,

(22) Anmelddatag: 06.05.87

//(A01N57/20,47:36,43:50)

(33) Priorität: 09.05.86 DE 3615711

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

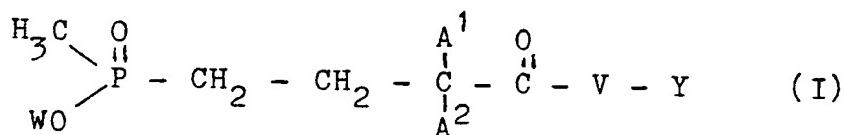
(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.01.88 Patentblatt 88/02

(72) Erfinder: Mildenberger, Hilmar, Dr.
Fasanenstrasse 24
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)
Erfinder: Bauer, Klaus, Dr.
Doerner Strasse 53 D
D-6450 Hanau(DE)
Erfinder: Bleringer, Hermann, Dr.
Eichenweg 26
D-6239 Epstein-Taunus(DE)
Erfinder: Willms, Lothar, Dr.
Schulstrasse 3
D-5416 Hillscheid(DE)
Erfinder: Langelüddeke, Peter, Dr.
Nelkenweg 5
D-6238 Hofheim am Taunus(DE)

(34) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

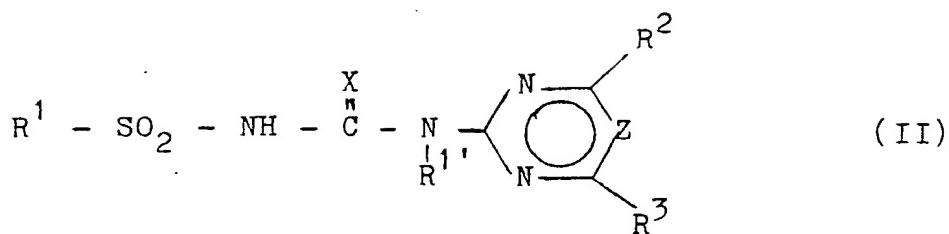
(54) Herbizide Mittel.

(57) Gegenstand der Erfindung sind herbizide Mittel, die einen Wirkstoff der Formel I,



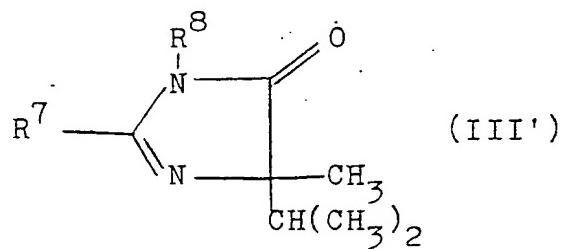
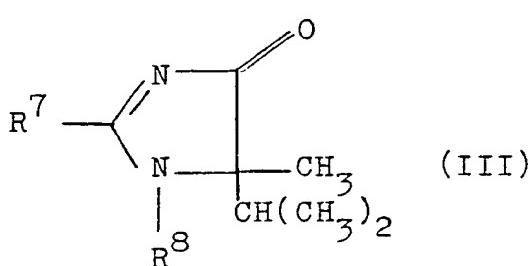
worin $\text{A}^1 = \text{H}$ und $\text{A}^2 = \text{NH}_2$ oder A^1, A^2 zusammen ein Sauerstoffatom, $\text{V} = \text{O}$ oder NH , $\text{Y} = \text{im Falle V} = \text{O}$, Wasserstoff oder Alkyl oder im Falle $\text{V} = \text{NH}$ einen Rest der Formeln $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CONH-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CONH-CH-}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{-COOH}$ bedeutet, und $\text{W} = \text{Wasserstoff}$ bedeutet, oder dessen Salz,
in Kombination mit einer Verbindung der Formel II,

EP 0 252 237 A2



worin

R^1 = Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, die halogeniert sein können, (Di)Alkylamino, N-Alkylsulfonyl-N-alkyl-amino, wobei die Alkylreste halogeniert sein können, einen (substituierten) Phenyl-, Benzyl-, Phenoxy-, Pyrazolyl- oder Thienyl-Rest R^1' = H, Alkyl oder Alkenyl, R^2 , R^3 = (subst.) Alkyl, (subst.) Alkoxy, Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy oder Halogen, X = O, S oder NR^6 und Z = CH oder N bedeuten, sowie deren Salze, oder mit einer Verbindung der Formel III oder III' oder deren Salze

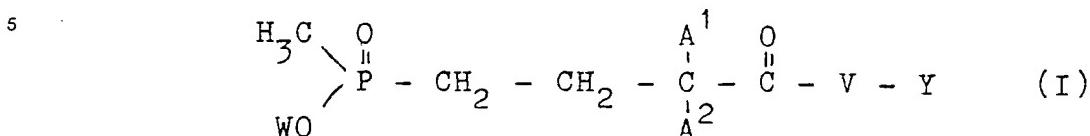


worin

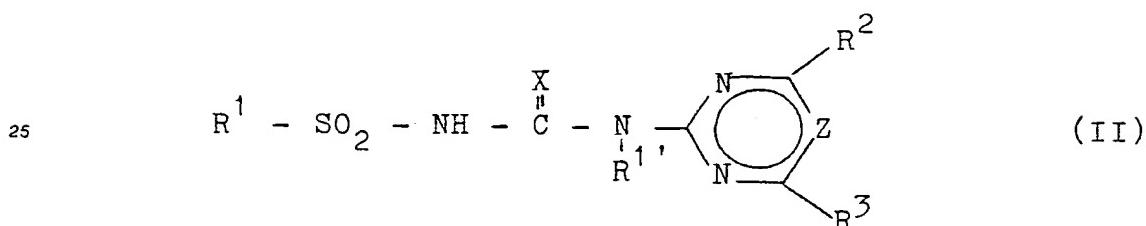
R^7 = einen (substituierten) Phenyl-, Pyridyl-oder Chinolinyl-Rest, und R^8 = H, einen Rest der Formeln $-\text{CONH}(\text{alkyl})$, $-\text{OCO}$, $-\text{CO}$ (alkyl) bedeuten, enthalten. Diese besitzen vorteilhafte Wirkungen gegenüber annuellen und perennierenden Unkräutern.

Herbizide Mittel

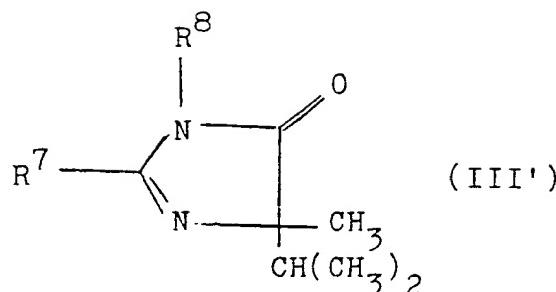
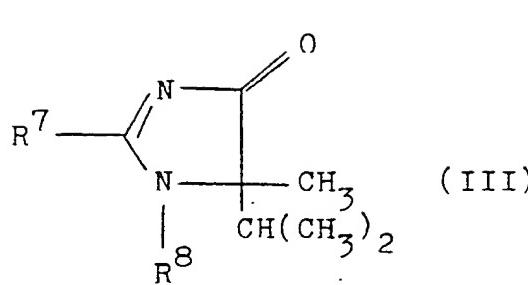
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind herbizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Wirkstoff der Formel I



10 worin
 $A_1 = H$ und $A^2 = NH_2$ oder A^1, A^2 zusammen ein Sauerstoffatom
 $V = O$ oder NH_2 ,
 $Y =$ im Falle $V = O$: Wasserstoff oder (C_1 - C_4) Alkyl oder
 15 $Y =$ im Falle $V = NH$: einen Rest der Formeln $-CH(CH_3)-CONH-CH(CH_3)-COOH$ oder $-CH(CH_3)-CONH-CH-[CH_2CH(CH_3)_2]-COOH$ bedeutet, und unabhängig von der Bedeutung von V ,
 $W =$ Wasserstoff bedeutet,
 oder dessen Salz,
 in Kombination mit einer Verbindung der Formel II.



30 worin
 $R^1 = (C_1-C_4)$ Alkyl, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkinyl, die halogeniert sein können, (C_1-C_4) Alkylamino, Di (C_1-C_4) -alkyl)amino, $[N-(C_1-C_4)-\text{Alkylsulfonyl})-\text{N}-(C_1-C_4-\text{alkyl})]$ amino, wobei die Alkylreste halogeniert sein können,
 Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Pyrazolyl oder Thiienyl, die alle durch (C_1-C_4) Alkyl, (C_2-C_6) Alkenyl (C_2-C_6) Alkinyl oder (C_1-C_4) Alkoxy, die alle durch Halogen oder (C_1-C_4) -Alkoxy)carbonyl substituiert sein können, ferner durch Halogen, CF_3 , Nitro, einen Rest der Formel -COOR⁴, worin
 35 $R^4 = H, (C_1-C_4)$ Alkyl, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkinyl, (C_1-C_4) -Alkoxy-(C_1-C_4)alkyl oder Halogen (C_1-C_4) alkyl bedeutet,
 ferner durch einen Rest der Formel -S(O)_nR⁵, worin
 40 $R^5 = (C_1-C_4)$ Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, Halogen-(C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy (C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy-carbonyl(C_1-C_4)alkyl, Di(C_1-C_4 -alkyl)-amino, (C_1-C_4) Alkylamino, (C_1-C_4) Alkoxy-(C_1-C_4)alkylamino und n = 0, 1 oder 2 bedeutet,
 substituiert sein können,
 45 $R^1' = H, (C_1-C_4)$ Alkyl oder (C_2-C_4) Alkenyl,
 $R^2, R^3 =$ unabhängig von einander (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, die beide gegebenenfalls ein-oder mehrfach durch Halogen, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Alkoxy)carbonyl substituiert sind, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkinyl, (C_2-C_6) Alkenyloxy, (C_2-C_6) Alkinyloxy oder Halogen,
 50 X = O, S oder NR⁶ mit R⁶ =
 (C_1-C_4) Alkyl oder (C_1-C_4) Alkoxy und
 Z = CH oder N bedeuten, oder deren Salz, oder mit einer Verbindung der Formel III oder III' oder deren Salze



worin

15 R⁷ = Phenyl, Pyridyl, Chinoliny, die alle gegebenenfalls ein-oder mehrfach durch (C₁-C₄) Alkyl oder (C₁-C₄) Alkoxy, die beide ein-oder mehrfach durch Halogen substituiert sein können, einen Rest der Formeln -COOR⁹, -COO-CH₂R⁹-COOR⁹,

-CH₂R⁹-COO(C₁-C₄-alkyl), oder CH₂R⁹-COOCH₂R⁹-COOR⁹,

worin jeweils unabhängig voneinander R⁹ = H oder (C₁-C₄) Alkyl bedeutet,

20 oder einen Rest der Formel -CH₂S(O)_n-(C₁-C₄)-alkyl wobei n = 0, 1 oder 2 bedeuten, substituiert sind, und R⁸ = H, einen Rest der Formeln -CONH(C₁-C₄-alkyl), -OCO(C₁-C₄-alkyl), -CO(C₁-C₄-alkyl) bedeuten, enthalten.

25 Im Falle R⁸ = H liegen die beiden Formeln III und III' im Tautomerengleichgewicht vor. In Abhängigkeit der Reste R⁸ und der übrigen Substituenten kann daher die eine oder andere Form (III oder III') vorliegen, s. DE-OS 3 121 636 und DE-OS 2 833 274.

Die Verbindungen der Formel I mit V = O sind in US-PS 4 168 936 und EP-PS 30424 beschrieben, während die Verbindungen der Formel I mit V = NH aus US-PS 4 309 208, S. Omura et al., The Japanese Journal of Antibiotics, Band XXXVIII-2, S. 542 (1985); H.S. Seto et al., The Journal of Antibiotics, Vol. XXXVI-1, S. 96 - 98 (1983) bekannt sind. Bevorzugt unter den Verbindungen der Formel I sind die 30 Verbindungen

Ia: A¹ = H, A² = NH₂; V - Y = OH, W = H und deren Salze; Monoammoniumsalz; common name: Glufosinate-Ammonium.

Ib: A¹, A² = zusammen Sauerstoff; V - Y = OH, W = H und deren Salze.

35 Ic: A¹ = H, A² = NH₂; V = NH; Y = -CH(CH₃)-CONH-CH(CH₃)COOH W = H und deren Salze; common name: Bialaphos.

Id: A¹ = H, A² = NH₂; V = NH; Y = -CH(CH₃)-CONH-CH(CH₂CH₂CH₃)COOH, W = H und deren Salze; common name: Phosalacine (S. Omura et al. The Japanese Journal of Antibiotics, 37 (2), S. 542 (1985))

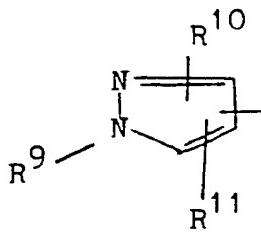
Bevorzugt unter den Verbindungen von Formel II sind:

40 Typ 1 : Alkylaminosulfonylharnstoffe der obengenannten Formel II, worin

R¹ = [N-(C₁-C₄-Alkylsulfonyl)-N-(C₁-C₄-alkyl)amino], wobei die Alkylreste jeweils halogeniert sein können, und X = O bedeuten, s. EP-A 131 258; insbesondere von Bedeutung ist hiervon die Verbindung IIa, worin R¹ = (CH₃SO₂)(CH₃N-, R², R³ = OCH₃ und Z = CH bedeuten.

Typ 2: Pyrazolylsulfonylharnstoffe der obengenannten Formel II, worin R¹ = einen Rest der Formel

45



55 worin

R⁹ = die obengenannte Bedeutung,

R¹⁰ = H, (C₁-C₄) Alkyl, (C₁-C₄) Alkoxy, einen Rest der Formel -COOR⁴ oder -S(O)_nR⁵, worin R⁵ = (C₁-C₄) Alkyl, (C₁-C₄) Alkoxy, Halogen-(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄) Alkylamino oder Di(C₁-C₄-alkyl)amino und

R^{11} = H, Halogen, (C_1-C_4) Alkyl oder (C_1-C_4) Alkoxy, die beide halogeniert sein können und $X = O$ bedeuten, s. EP-A 87 780.

Von diesen Verbindungen sind erfindungsgemäß insbesondere geeignet

Verbindung IIb: $R^1' = H$, $R^1 = 1,3,5\text{-Trimethyl-pyrazol-4-yl}$, $X = O$, $R^2 = CH_3$, $R_3 = OCH_3$ und $Z =$

5 N.

IIc: $R^1' = H$, $R^1 = 1,3,5\text{-Trimethyl-pyrazol-4-yl}$, $X = O$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = OCH_3$ und $Z = CH$.

IId: $R^1' = H$, $R^1 = 1,3,5\text{-Trimethyl-pyrazol-4-yl}$, $X = O$, $R^2 = R^3 = CH_3$ und $Z = CH$.

IIe: $R^1' = H$, $R^1 = 5\text{-Chloro-1,3-dimethyl-pyrazol-4-yl}$, $X = O$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = OCH_3$ und $Z = N$.

IIIf: $R^1' = H$, $R^1 = 5\text{-Chloro-1,3-dimethyl-pyrazol-4-yl}$, $X = O$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = OCH_3$ und $Z = CH$.

10 IIg: $R^1' = H$, $R^1 = 5\text{-chloro-1,3-dimethyl-pyrazol-4-yl}$, $X = O$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = OCH_3$ und $Z = CH$.

IIh: $R^1' = H$, $R^1 = 1,5\text{-dimethyl-pyrazol-4-yl}$, $X = O$, $R^2 = R^3 = CH_3$ und $Z = CH$.

IIi: $R^1' = H$, $R^1 = 1,3\text{-Dimethyl-5-difluoromethoxy-pyrazol-4-yl}$, $X = O$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = OCH_3$ und $Z = H$

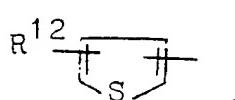
IIk: $R^1' = H$, $R^1 = 4\text{-Ethoxycarbonyl-1-methyl-pyrazol-5-yl}$, $X = O$, $R^2 = R^3 = CH_3$ und $Z = CH$

15 II(l): $R^1' = H$, $R^1 = 4\text{-Ethoxycarbonyl-1-methyl-pyrazol-5-yl}$, $X = O$, $R^2 = R^3 = OCH_3$ und $Z = CH$.

Typ 3: Thienylsulfonylharnstoffe der obengenannten Formel II, worin

R^1 = einen Rest der Formel

20



25 worin

R^{12} = H, Halogen, (C_1-C_4) Alkyl (C_2-C_4) Alkenyl oder (C_1-C_4) Alkoxy, wobei alle drei letztgenannten Reste halogeniert sein können, einen Rest der Formel $-COOR^4$ mit $R^4 = H$, (C_1-C_4) Alkyl oder (C_2-C_4) Alkenyl, oder einen Rest der Formel $-S(O)_n-R^5$ und $X = O$ bedeuten, s. US-PS 4,431,029. JP-A 60 197 676, JP-A 60 139 691, JP-A 60 193 983.

30

Beispielsweise seien von diesen Verbindungen genannt die Verbindungen

IIm: $R^1 = 2\text{-Methoxycarbonyl-3-thienyl}$, $R^1' = H$, $X = O$, $R^2 = OCH_3$, $R^3 = CH_3$ und $Z = N$ (Thiameturonmethyl)

IIIa: $R^1 = 3\text{-(Pentafluor-1-propenyl)-2-thienyl}$, $R^1' = H$, $X = O$, $R^2, R^3 = OCH_3$, $Z = N$ oder CH

IIIb: $R^1 = 3\text{-(2-Chlor-1,2-difluorethenyl)-2-thienyl}$, $R^1' = H$, $X = O$, $R^2, R^3 = OCH_3$, $Z = N$ oder CH

35 IIIc: $R^1 = 3\text{-(2-Chlor-1,2-difluorethenyl)-2-thienyl}$, $R^1' = H$, $X = O$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = OCH_3$, $Z = N$ oder CH

IIIq: $R^1 = 3\text{-(Pentafluor-1-propenyl)-2-thienyl}$, $R^1' = H$, $X = O$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = OCH_3$, $Z = N$ oder CH .

Typ 4: Phenyl-Phenoxy-und Benzylsulfonylharnstoffe der Formel II, worin

40 R^1 = Phenyl, Phenoxy oder Benzyl, die beide durch Halogen, (C_1-C_4) Alkyl oder (C_1-C_4) Alkoxy, die beide halogeniert sein können, einen Rest der Formeln $-COOR^4$ oder $-S(O)_nR^5$ substituiert sein können und $X = O$ bedeuten, s. EP-A 51 466, EP-A 113 956, EP-A 7687, US-PS 4,514,212.

Hierunter seien beispielsweise genannt die Verbindungen

IIIs: $R^1' = H$, $R^1 = 2\text{-Ethoxycarbonyl-phenyl}$, $X = O$, $R^2 = Cl$, $R^3 = OCH_3$ und $Z = CH$

IIIt: $R^1' = H$, $R^1 = 2\text{-Methoxycarbonyl-phenylmethyl}$, $X = O$, $R^2 = R^3 = OCH_3$ und $Z = CH$.

IIlu: $R^1' = H$, $R^1 = 2\text{-Methoxycarbonyl-phenyl}$, $X = O$, $R^2, R^3 = CH_3$ und $Z = CH$; common name: Sulfometuron-methyl

IIlv: $R^1' = CH_3$, $R^1 = 2\text{-Methoxycarbonyl-phenyl}$, $X = O$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = OCH_3$ und $Z = N$

IIlw: $R^1' = H$, $R^1 = 2\text{-Methoxycarbonyl-phenyl}$, $X = O$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = OCH_3$ und $Z = N$ (Metsulfuron-methyl)

IIlx: $R^1' = H$, $R^1 = 2\text{-(2-Chlorethoxy)-phenyl}$, $X = O$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = OCH_3$ und $Z = N$

IIly: $R^1' = H$, $R^1 = 2\text{-Chlorphenyl}$, $X = O$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = OCH_3$ und $Z = N$ (Chlorsulfuron)

Bevorzugt unter den Verbindungen der Formel III, III' seien genannt solche Verbindungen, worin

45 R^7 = Pyridyl, das durch (C_1-C_4) Alkyl, einen Rest der Formel $-COOR^9$, $-COOCH_2R^9-COOR^9$, $-CH_2R^9-COO(C_1-C_4\text{-alkyl})$, $-CH_2(R^9)-COOCH_2R^9-COOR^9$ oder $-CH_2S(O)_n-(C_1-C_4\text{-alkyl})$ substituiert sein kann, und

50 R^8 = die obengenannte Bedeutung besitzt. (s. Japanische Offenlegungsschrift 59/225 180, EP-A 133 311, EP-A 41 624)

Von diesen Verbindungen III bzw. III' seien beispielsweise genannt die Verbindungen

IIIa: R⁷ = 3-Methoxycarbonyl-2-pyridyl und R⁸ = Methylaminocarbonyl.

IIIb: R⁷ = 3-Methoxycarbonyl-2-pyridyl und R⁸ = Ethylaminocarbonyl.

IIIc: R⁷ = 3-Methoxycarbonyl-2-pyridyl R⁸ = Methoxycarbonyl.

IIId: R⁷ = 3-Carboxy-2-pyridyl R⁸ = H; das Isopropylammoniumsalz besitzt den common name:

5 Imazapir.

Unter den Verbindungen der Formeln III bzw. III' ist ferner von besonderer Bedeutung die Verbindung
IIIe: R⁷ = 2-Methoxycarbonyl-5-methyl-phenyl und R⁸ = H

Die erfindungsgemäßen Kombinationen erfassen auch die für die Landwirtschaft einsetzbaren Salze der Verbindungen der Formeln I bis III.

10 Als solche kommen beispielsweise die üblichen Alkali-, Erdalkali-, substituierten oder unsubstituierten Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumsalze in Betracht. Unter den Erdalkali- und Alkalosalzen sind in erster Linie die Na-, K-, Mg- oder Ca-Salze zu nennen.

15 Ferner können die Verbindungen der Formel I auch Säureadditionssalze mit anorganischen Säuren wie HCl, HBr, H₂SO₄ oder H₃PO₄ oder mit organischen Säuren wie (C₁-C₄)-Carbonsäuren, chlorierten Essigsäuren, Weinsäure oder Zitronensäure bilden; diese werden ebenfalls von der Erfindung umfaßt.

Ferner umfaßt Formel I und Formel III bzw. III' auch alle entsprechenden Stereoisomeren und deren Gemische, so daß diese ebenfalls unter die erfindungsgemäßen Kombinationen fallen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Dreierkombinationen von Verbindungen der allgemeinen Formel I mit zwei verschiedenen Wirkstoffen der allgemeinen Formeln II oder III.

20 Die genannten herbiziden Wirkstoffkombinationen zeigen eine überraschend hohe Wirksamkeit, die größer ist, als aufgrund der Wirkungen der Einzelkomponenten erwartet werden konnte.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen erfassen ein breites Unkrautspektrum. Sie eignen sich beispielsweise zur Bekämpfung von annuellen und perennierenden Unkräutern wie beispielsweise Agropyron, Paspalum, Cynodon, Imperata, Pennisetum, Convolvulus, Cirsiuim, Rumex und andere.

25 Die erfindungsgemäßen Kombinationen lassen sich zur selektiven Bekämpfung von Schadpflanzen in Plantagenkulturen wie Ölpalme, Kokospalme, Gummibaum, Zitrus, Ananas, Baumwolle, Kaffee, Kakao u.a. sowie im Obst- und Weinbau einsetzen. Ebenso können die erfindungsgemäßen Kombinationen im Ackerbau im sogenannten "no till" bzw. "zero till"-Verfahren eingesetzt werden. Sie können aber auch nichtselektiv auf Wegen, Plätzen, Industrieanlagen etc. angewendet werden, um diese Flächen von unerwünschtem Pflanzenwuchs freizuhalten.

30 Die Mischungsverhältnisse der Verbindungen der Formel I zu den Verbindungen der Formeln II oder III können innerhalb weiter Grenzen insbesondere zwischen etwa 500:1 bis 1:10 schwanken. Die Wahl des Mischungsverhältnisses ist abhängig von verschiedenen Parametern wie der Art der Mischungspartner, Entwicklungsstadium der Unkräuter und Unkrautspektrum. Vorzugsweise werden Mischungsverhältnisse von 100:1 bis 1:5 gewählt.

35 Die erfindungsgemäßen Kombinationen können sowohl in Form von Mischformulierungen - benetzbare Pulver, Emulsionskonzentrate - vorliegen, die dann in üblicher Weise mit Wasser verdünnt zur Anwendung gebracht werden; sie können aber auch als sogenannte Tankmischungen durch gemeinsame Verdünnung der getrennt formulierten Komponenten mit Wasser hergestellt werden.

40 Die Aufwandmengen des Herbizids der Formel I in den Wirkstoffmischungen variieren im allgemeinen zwischen 0,25 und 4,0 kg/ha, während die Aufwandmengen der Verbindungen der Formeln II oder III im Bereich zwischen 0,01 und 5,0 kg/ha liegen können, speziell für

45

Verbindungen der Formel II, zwischen 0,01 und 2,0 kg a.i./ha

" Typ 1 " 0,01 und 1,0 kg a.i./ha

" Typ 2 " 0,01 und 0,5 kg a.i./ha

50

" Typ 3 " 0,01 und 0,5 kg a.i./ha

" Typ 4 " 0,05 und 2,0 kg a.i./ha

und

55 Verbindungen der Formel III " 0,05 u. 2,0 kg a.i./ha.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in den üblichen, dem Fachmann geläufigen Zubereitungen, z.B. als benetzbare Pulver, Stäubemittel, Granulate, Dispersionskonzentrate, emulgierbare Konzentrate oder versprühbare Lösungen, in den Handel gebracht werden. Die formulierten Mittel enthalten dabei die Wirkstoffe im allgemeinen in Konzentrationen von 2 bis 95 Gew.-%.

5 Benetzbare Pulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben den Wirkstoffen außer einem Verdünnungsoder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Oleyl-oder Stearylamine, Alkyloder Alkylphenyl-sulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, dinaphthylmethandisulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten

10 Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffgemisches in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten und Zusatz eines nichtionischen Netzmittels, beispielweise eines polyoxäthylierten Alkylphenols oder eines polyoxäthylierten Oleyl-oder Stearylamins, erhalten.

15 In benetzbaren Pulvern variiert die Gesamt-Wirkstoffkonzentration zwischen etwa 10 % und 95 %, der Rest besteht aus den oben angegebenen Formulierungszusätzen. Bei emulgierbaren Konzentraten beträgt die Wirkstoffkonzentration etwa 10 % bis 80 %. Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 % bis 20 % an Wirkstoffen, versprühbare Lösungen etwa 2 % bis 20 %. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, in welcher Form (flüssig oder fest) die Wirkstoffe vorliegen und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

20 Zur Anwendung werden die handelsüblichen Konzentrate Gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei benetzbaren Pulvern und emulgierbaren Konzentration mittels Wasser.

Staubförmige und granulierte Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

25 A Formulierungsbeispiele

(a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gewichtsteile Wirkstoffgemisch und 90 Gewichtsteile Talcum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

30 (b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile Wirkstoffgemisch, 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gewichtsteile oleylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

35 (c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile Wirkstoffgemisch mit 6 Gewichtsteilen Alkylphenolpolyglykolether (®Triton X 207), 3 Gewichtsteilen Isotridecanolpolyglykolether (8 AeO) und 71 Gewichtsteilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 377°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

40 (d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gewichtsteilen Wirkstoffgemisch, 75 Gewichtsteilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gewichtsteilen oxethyliertem Nonylphenol ((10 AeO) als Emulgator.

B. Biologische Beispiele:

Der Nachweis des Synergismus in den nachfolgenden Beispielen ergibt sich aus dem Vergleich des aus den Wirkungen der Einzelkomponenten errechneten additiven Wirkungsgrads mit dem experimentell gefundenen Wirkungsgrad der Wirkstoffkombinationen. Die Errechnung des additiven Wirkungsgrades erfolgt nach der Formel von S.R. Colby (vgl. Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations, Weeds, 15, 1967, S. 20 bis 22).

Diese Formel lautet:

50

$$E = \frac{X + Y - \frac{XY}{100}}{100}$$

55

wobei

X = % Schädigung durch Herbizid A bei x kg/ha Aufwandmenge,

X = % Schädigung durch Herbizid B bei y kg/ha Aufwandmenge,

E = % die erwartete Schädigung der Herbizide A + B bei x + y kg/ha Aufwandmenge bedeuten.

Ist die tatsächliche Schädigung größer als berechnet, so ist die Wirkung der Wirkstoffkombination mehr als additiv, d.h., es liegt ein synergistischer Effekt vor.

5

Beispiel 1

Samen verschiedener Ungräser und Unkräuter wurden in sandiger Lehmerde in Plastiktöpfen (\varnothing 9 cm) 10 ausgesät und unter guten Wachstumsbedingungen im Gewächshaus 3 - 4 Wochen angezogen. Anschließend wurden die als wäßrige Lösungen, als wasserdispergierbare Pulver oder als Emulsionskonzentrate formulierten Verbindungen der Formel I und die Kombinationspartner alleine sowie in Kombination in Form von versprühbaren Lösungen auf die oberirdischen Pflanzenteile gesprüht. Die verwendete Wassermenge entsprach dabei 400 l/ha.

Nach ca. 3 Wochen Standzeit im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wurde die 15 herbizide Wirkung visuell bonitiert. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1:

20

Herbizide Wirkung der erfundungsgemäßen Mischungen unter Gewächshausbedingungen (gemäß Beispiel 1)

25

Produkt	Dosierung kg a.i./ha	% Wirkung	
		ECG	PMI
Ia	0,125	10	65
	0,060	0	30
IIu	0,008	30	55
Ia + IIu	0,125 + 0,008	90 (37)	95 (84)
	0,060 + 0,008	75 (30)	80 (68)

Abkürzungen:

40

ECG = Echinochloa crus-galli

PMI = Panicum miliaceum

45

a.i.= Aktivsubstanz

Ia = Glufosinate

IIa = Sulfometuron-methyl

50

()= Erwartungswert nach Colby

Die Ergebnisse zeigen, daß mit der Wirkstoffkombination eine unerwartet hohe herbizide Wirksamkeit erreicht wurde, die wesentlich besser ist, als auf Grund der Summe der Einzelwirkung der Wirkstoffe erwartet werden konnte.

55

Beispiel 2

In einem Feldversuch unter tropischen Bedingungen wurden die Präparate Glufosinate-Ammonium (Ia) und Imazapyr (IIId) alleine und in Kombination in einem Bestand der Graminee *Imperata cylindrica* geprüft.

5 Diese Gramineen-Art wies zur Zeit der Applikation eine Wuchshöhe von 80 bis 120 cm auf; die Blütenstände waren bereits ausgebildet. Die Versuchsfläche war durch Bäume nicht beschattet. Für die Behandlung wurde eine normale Rückenspritze verwendet; die Versuchs-Parzellen besaßen eine Fläche von 16 qm.

10 Jede Behandlung wurde dreimal wiederholt. Die Auswertung erfolgte durch visuelle Schätzung der Schädigung.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgelistet, wobei die Wirkungen als Durchschnittswerte der Schädigungen (in %) aus jeweils drei Versuchen ermittelt wurden. Die Klammerwerte stellen die nach der Colby-Formel zu erwartenden Werte dar.

15 Aus den Ergebnissen geht hervor, daß Ia alleine in den geprüften Dosierungen eine mittlere bis gute Anfangswirkung erzielt; im Laufe von 12 bis 20 Wochen fällt die Wirkung von Ia jedoch ab, da aus den unterirdischen Rhizomen ein Neuaustrieb erfolgt. Das Herbizid IIId dagegen besitzt eine schwache Anfangswirkung, und selbst 12 Wochen nach der Applikation war die Wirkung nicht voll befriedigend.

20 Für die kombinierte Anwendung von Ia und IIId, bei der die niedere und mittlere Dosierung für beide Produkte verwendet wurden, zeigte sich daß sowohl die Anfangs-wie auch die Dauerwirkung erheblich besser waren, als die der Einzelkomponenten; sie lagen deutlich höher als die nach der Colby-Formel errechneten Wirkungen. Demzufolge liegt ein Synergismus vor.

25

30

Tabelle 2:Wirkung auf Imperata cylindrica

	Produkt	Dosierung kg/ha a.i.	% Wirkung nach .. Tagen		
			28	84	140 (d)
40	Ia	1,5	53	34	13
		2,0	82	39	15
		3,0	89	62	54
45	IIId	0,25	5	35	40
		0,375	7	50	55
		0,5	14	72	76

55

5	Produkt	Dosierung kg/ha a.i.	% Wirkung nach .. Tagen			
			28	84	140	(d)
10	Ia + IIId	1,5 + 0,25	68 (55,35)	93 (57,1)	74 (47,8)	
		1,5 + 0,375	83 (56,29)	97 (67,1)	87 (60,85)	
		2,0 + 0,25	85 (82,9)	98 (60,35)	82 (49,0)	
15		2,0 + 0,375	88 (83,26)	98 (69,5)	89 (69,75)	

20 a.i. = Wirkstoff

Ia = Glufosinate-Ammonium

III d = Imazapir

25 d = Tage

Beispiel 3

30 Unter Feldbedingungen wurde ein Bestand aus verschiedenen annuellen und perennierenden Unkräutern mit einer Wuchshöhe von 5 bis 15 cm in Parzellen von 8 m² unterteilt.

Diese Parzellen wurden dann mit den erfindungsgemäßen Mischungen sowie mit den diese Mischungen bildenden Einzelkomponenten alleine in unterschiedlichen Aufwandmengen im Nachlaufverfahren behandelt. Die applizierte Wassermenge betrug dabei 400 l/ha. Nach Ablauf von 30 Tagen erfolgte die optische Bonitur der Pflanzenschädigungen im Vergleich zu unbehandelten Versuchsgliedern.

35 In Tabelle 3 sind die Wirksamkeiten der Mischungen sowie der Einzelkomponenten gegen die verschiedenen Unkräuter zusammengestellt.

Die dargestellten Versuchsergebnisse belegen klar die synergistischen Wirkungen der erfindungsgemäßen Mischungen im Vergleich zu den Wirksamkeiten der Einzelkomponenten. Besonders deutlich ist dieser Synergismus an den schwer bekämpfbaren, perennierenden Unkräutern wie z.B. Agropyron oder Cirsium zu erkennen.

45

50

55

Tabelle 3:

Produkt	Dosierung kg a.i./ha	% Wirkung		
		AGR	SIA	CAR
Ia	0,5	0	0	40
	1,0	27	55	55
IIu	0,0125	23	70	0
Ia + IIu	0,5 + 0,0125	63 (23)	80 (70)	65 (40)
	1,0 + 0,0125	68 (43)	92 (86)	85 (55)

Abkürzungen:

AGR = Agropyron repens

SIA = Sinapis arvensis

CAR = Cirsium arvense

a.i.= Aktivsubstanz

Beispiel 4

Analog zu Beispiel 1 wurden Pflanzen von *Commelina communis* und *Amaranthus retroflexus* in Töpfen (\varnothing 10 cm) gezogen und bei einer Wuchshöhe von ca. 25 cm mit den erfundsmäßigen Mischungen und den Einzelkomponenten alleine mit einer Wasseraufwandmenge von 1000 l/ha behandelt.

Die Auswertung mittels optischer Bonitur erfolgte nach Ablauf von ca. 3 Wochen.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Wie die dargestellten Daten klar ergeben, zeigen die Mischungen aus Glufosinate-Ammonium und verschiedenen Sulfonylharnstoffderivaten deutliche synergistische Wirkungen, denn in allen Fällen liegen die Wirkungsgrade der Mischungen erheblich über den nach Colby für additive Effekte berechneten Werten.

40

45

50

55

Tabelle 4:

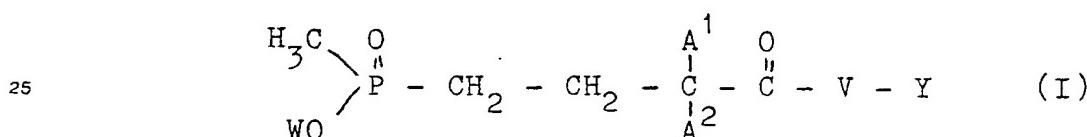
	Produkt	Dosierung kg a.i./ha	% Wirkung	
			COMCO	AMARE
	Ia	0,4	40	5
10	IIu	0,1	0	5
		0,05	0	5
		0,1	0	5
		0,5	0	10
15	IIy	0,01	0	5
		0,01	-	12
		0,05	-	10
		0,1	-	10
20	IIm	0,5	-	10
		0,01	-	5
		0,05	-	5
		0,1	-	5
25	IIw	0,5	-	5
		0,01	-	5
		0,05	-	5
		0,1	-	5
30	Ia + IIu	0,5	-	5
		0,4 + 0,01	-	86 (10)
		0,4 + 0,05	73 (40)	92 (10)
		0,4 + 0,1	63 (40)	99 (10)
35		0,4 + 0,5	90 (40)	99 (15)
		0,4 + 0,01	60 (40)	95 (10)
		0,4 + 0,01	-	85 (16)
		0,4 + 0,05	-	83 (15)
40		0,4 + 0,1	-	88 (15)
		0,4 + 0,5	-	88 (15)
		0,4 + 0,01	-	80 (10)
		0,4 + 0,05	-	80 (10)
45	Ia + IIy	0,4 + 0,1	-	80 (10)
		0,4 + 0,5	-	80 (10)
		0,4 + 0,01	-	80 (10)
		0,4 + 0,5	-	85 (10)
50		0,4 + 0,05	-	85 (10)

Abkürzungen:COMCO = *Commelina communis*AMARE = *Amaranthus retroflexus*

- 5 a.i. = Aktivsubstanz
 () = Erwartungswerte nach Colby
 Ia = Glufosinate-ammonium
 10 II_m = Thiameturon-methyl
 II_u = Sulfometuron-methyl
 II_w = Metsulfuron-methyl
 II_y = Chlorsulfuron
- 15

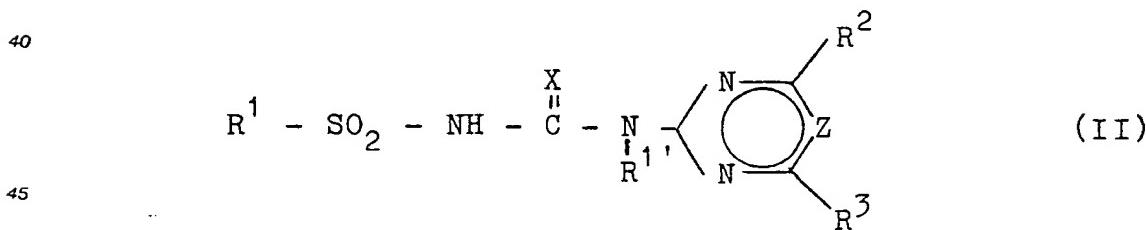
Ansprüche

- 20 1. Herbizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Wirkstoff der Formel I,



worin

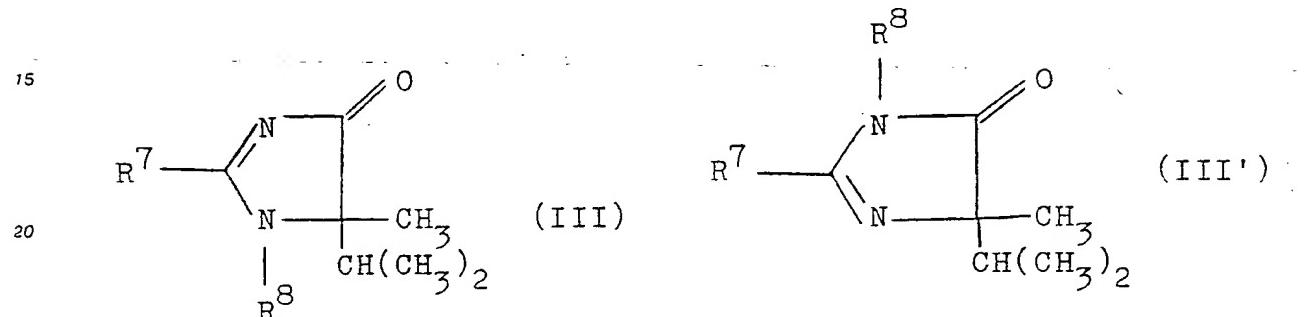
- 30 A¹ = H und A² = NH₂ oder A¹, A² zusammen ein Sauerstoffatom
 V = O oder NH,
 Y = im Falle V = O Wasserstoff oder (C₁-C₄)Alkyl oder
 Y = im Falle V = NH einen Rest der Formeln -CH(CH₃)-CONH-CH(CH₃)-COOH oder -CH(CH₃)-CONH-CH-[CH₂CH(CH₃)₂]-COOH bedeutet, und unabhängig von der Bedeutung von V,
 35 W = Wasserstoff bedeutet,
 oder dessen Salz,
 in Kombination mit einer Verbindung der Formel II,



worin

- 50 R¹ = (C₁-C₄) Alkyl, (C₂-C₆) Alkenyl, (C₂-C₆) Alkinyl, die halogeniert sein können, (C₁-C₄) Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino, [N-(C₁-C₄-Alkylsulfonyl)-N-(C₁-C₄-alkyl)]amino, wobei die Alkylreste halogeniert sein können, Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Pyrazolyl oder Thienyl, die alle durch (C₁-C₄) Alkyl, (C₂-C₆) Alkenyl, (C₂-C₆) Alkinyl oder (C₁-C₄) Alkoxy, die alle durch Halogen oder (C₁-C₄-Alkoxy)carbonyl substituiert sein können, ferner durch Halogen, CF₃, Nitro, einen Rest der Formel -COOR⁴, worin
 R⁴ = H, (C₁-C₄) Alkyl, (C₂-C₆) Alkenyl, (C₂-C₆) Alkinyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)alkyl oder Halogen (C₁-C₄)alkyl
 55 bedeutet,
 ferner durch einen Rest der Formel -S(O)_nR⁵, worin
 R⁵ = (C₁-C₄) Alkyl, (C₁-C₄) Alkoxy, Halogen-(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄) Alkoxy(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄) Alkoxy-carbonyl-(C₁-C₄)alkyl, Di(C₁-C₄-alkyl)-amino, (C₁-C₄) Alkylamino, (C₁-C₄) Alkoxy-(C₁-C₄)alkylamino und n = 0,1 oder 2

- bedeutet,
 substituiert sein können,
 $R^1 = H, (C_1-C_4)\text{Alkyl}$ oder $(C_2-C_4)\text{Alkenyl}$,
 $R^{2'}, R^3 = \text{unabhängig voneinander } (C_1-C_4) \text{ Alkyl}, (C_1-C_4) \text{ Alkoxy}$, die beide gegebenenfalls ein-oder
 5 mehrfach durch Halogen, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Alkoxy)carbonyl substituiert sind, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkinyl, (C_2-C_6) Alkenyloxy, (C_2-C_6) Alkinyloxy oder Halogen,
 $X = O, S$ oder NR^6 mit $R^6 =$
 (C_1-C_4) Alkyl oder (C_1-C_4) Alkoxy und
 $Z = Ch$ oder N bedeuten, oder deren Salz,
 10 oder mit einer Verbindung der Formel III oder III' oder deren Salze



- 25 worin
 $R^7 = \text{Phenyl, Pyridyl, Chinoliny, die alle gegebenenfalls ein-oder mehrfach durch } (C_1-C_4) \text{ Alkyl oder } (C_1-C_4)$
 Alkoxy, die beide ein-oder mehrfach durch Halogen substituiert sein können, einen Rest der Formeln
 $-COOR^9, -COO-CH_2R^9-COOR^9,$
 $-CH_2R^9-COO(C_1-C_4\text{-alkyl})$, oder $CH_2R^9-COOCH_2R^9-COOR^9$,
- 30 worin jeweils unabhängig voneinander $R^9 = H$ oder (C_1-C_4) Alkyl bedeutet,
 oder einen Rest der Formel $-CH_2S(O)_n-(C_1-C_4)\text{-alkyl}$ wobei $n = 0, 1$ oder 2 bedeuten, substituiert sind, und
 $R^8 = H$, einen Rest der Formeln $-CONH(C_1-C_4\text{-alkyl}), -OCO(C_1-C_4\text{-alkyl}), -CO(C_1-C_4\text{-alkyl})$ bedeuten, enthalten.
- 35 2. Herbizide Mittel gemäß Anspruch 1, die einen Wirkstoff der Formel I, worin
 $A^1 = H, A^2 = NH_2$ bedeuten und V, Y, W die Bedeutungen von Anspruch 1 besitzen, oder dessen Salz in
 Kombination mit einer Verbindung der Formel II enthalten, wobei in Formel II
 $R^1 = (C_1-C_4)$ Alkoxy carbonyl-thienyl, (C_1-C_4) Alkoxy carbonylphenyl oder Chlorphenyl, $R^1' = H$ oder CH_3 , $R^2, R^3 = (C_1-C_4)$ Alkyl oder (C_1-C_4) Alkoxy, $X = O$ und $Z = N$ oder CH bedeuten.
- 40 3. Herbizide Mittel gemäß Ansprüchen 1 oder 2, die eine Verbindung der Formel I, worin
 $A^1 = H, A^2 = NH_2, V-Y = OH$ und $W = H$ bedeuten oder deren Salz;
 in Kombination mit einer Verbindung der Formel II enthalten, worin $R^1 = 2\text{-Methoxycarbonyl-3-thienyl}, 2\text{-Methoxycarbonylphenyl}$ oder $2\text{-Chlorphenyl}; R^1' = H; R^2, R^3 = OCH_3$ oder CH_3 , $X = O$ und $Z = N$ oder CH bedeuten.
- 45 4. Herbizide Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben einer Verbindung der Formel I eine Verbindung der Formel III oder III' oder deren Salz enthalten, wobei in Formeln III oder III'
 $R^7 = \text{Carboxypyridyl oder } (C_1-C_4\text{-Alkoxy})\text{carbonylpypyridyl}$ und $R^8 = H$ oder $-CONH(C_1-C_4)\text{alkyl}$ bedeuten.
- 50 5. Herbizide Mittel gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis
 der Verbindungen der Formel I zu den Verbindungen der Formel II oder III im Bereich zwischen 500 : 1 bis
 $1 : 10$ variiert.
- 55 6. Herbizide Mittel gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis
 der Verbindung der Formel I zu den Verbindungen der Formel II oder III im Bereich zwischen 100 : 1 und 1 : 5 variiert.
7. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf diese oder die
 Anbaufläche ein herbizides Mittel gemäß Ansprüchen 1 bis 6 in einer wirksamen Menge appliziert.
8. Verwendung von herbiziden Mitteln gemäß Ansprüchen 1 bis 6 zur Bekämpfung von Schadpflanzen.